

特許協力条約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 10 MAR 2006

WIPO PCT

出願人又は代理人 の書類記号 NTK03-1584WO	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP03/16746	国際出願日 (日.月.年) 25.12.2003	優先日 (日.月.年)
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. C01B13/14(2006.01), B01J27/19(2006.01), C01B33/159(2006.01), C01F7/02(2006.01), C01G23/047(2006.01)		
出願人（氏名又は名称） 千代田化工建設株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>4</u> ページからなる。 <input checked="" type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対して訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で <u>13</u> ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input checked="" type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 02.06.2005	国際予備審査報告を作成した日 14.02.2006
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 後藤 政博 電話番号 03-3581-1101 内線 3416
	4G 8926

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

 出願時の国際出願書類

明細書 第 1-22, 24, 26-37, 40-43, 45, 46, 50 ページ、出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 23, 25, 38, 39, 44, 47-49 ページ、18.11.2005 付の書簡と共に提出されたもの

請求の範囲 第 2, 4-12, 14-19 項、出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 1, 13 項、18.11.2005 付の書簡と共に提出されたもの

図面 第 1-13 ページ/図、出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 14-17 ページ/図、18.11.2005 付の書簡と共に提出されたもの

明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、_____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
 PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、スクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

この国際出願に含まれる書面による配列表
 この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表
 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

明細書 第 _____ ページ
 請求の範囲 第 3 項
 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかつたものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第 12 条 (P C T 35 条(2)) に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲 1, 2, 4-19

有

請求の範囲 _____

無

進歩性 (I S)

請求の範囲 1, 2, 4-19

有

請求の範囲 _____

無

産業上の利用可能性 (I A)

請求の範囲 1, 2, 4-19

有

請求の範囲 _____

無

2. 文献及び説明 (P C T 規則 70.7)

文献 1 : Dong Hwan RYU, et al, Deposition of Titania Nanoparticles on Spherical Silica, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2003, vol. 26, no. 1/3, p. 489-493
 文献 2 : JP 56-120508 A(千代田化工建設株式会社) 1981. 09. 21
 文献 3 : JP 2000-218160 A(新東工業株式会社) 2000. 08. 08
 文献 4 : JP 6-127932 A(旭硝子株式会社) 1994. 05. 10
 文献 5 : JP 2002-110261 A(触媒化成工業株式会社) 2002. 04. 12

請求の範囲 1, 2, 4-12, 17-19

「チタン偏在指数 (B/A) が 1. 6 以上であり、無機酸化物の表面における酸化チタンの結晶格子面の繰り返し長さが 50 Å 以下である」点は、文献 1-5 に記載されておらず、当業者にとって自明なものでもない。

請求の範囲 13-16

「無機酸化物の存在下、塩化チタン、硫酸チタン又は硫酸チタニルの溶液と pH 調整剤とを供給し、酸化チタンの等電点と前記無機酸化物の等電点と間の pH 領域において前記無機酸化物の表面に酸化チタンを積層させる積層工程を含む」点は、文献 1-5 に記載されておらず、当業者にとって自明なものでもない。

VI. ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日、月、年)	出願日 (日、月、年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日、月、年)
JP 2004-33819 A [E, X]	05.02.2004	28.06.2002	

2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日、月、年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日、月、年)

煙脱硝触媒、CO水素化触媒等を例示することができる。

ここで、本発明の積層多孔質酸化チタンを触媒担体として担持させることができる触媒金属としては、例えば、タンクスティン、モリブデン、コバルト、ニッケル、ルテニウム、パラジウム、白金、燐、ホウ素、バナジウム等を挙げることができ、更にこれらを適宜組み合わせて用いることもでき、また、その際に触媒金属を担持させる方法については、特に制限はなく、一般的な公知の方法を採用することができ、例えば、含浸法、イオン交換法、混練法等を挙げができるほか、焼成行程にかける前の積層多孔質酸化チタンにイオン交換的に触媒金属を担持させ、その後に焼成工程を経て触媒化することもできる。

また、本発明の積層多孔質酸化チタンは、制御された細孔構造を有し、高比表面積であって、しかも、機械的強度にも優れていることから、例えば酸化チタン自体が有する光酸化分解及び超親水性作用等の光触媒性能を利用し、脱臭、水処理、抗菌、汚れ防止等の各分野においては、それ自体を触媒活性の高い優れた光触媒として用いることができる。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1の積層多孔質酸化チタンのX線回折測定結果を示すチャートである。

タンについて、X線回折測定結果を比較して示すチャートである。

図14は、実施例5～10及び比較例7～11のアルミナ／酸化チタン成型体のチタニア含有量と機械的強度(SCS)との関係を示すグラフである。

図15は、VGO(Vacuum Gas Oil)の水素化脱硫試験による触媒活性結果を示すグラフである。

図16は、軽油の水素化脱硫試験による触媒活性結果を示すグラフである。

図17は、実施例5～10及び比較例7～11のアルミナ／酸化チタン成型体のチタニア含有量とチタニア偏在指數の関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例、比較例及び試験例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。なお、以下の記載において、「部」あるいは「%」と記載されているのは特に断りのない限り質量基準であり、また、「L」はリットルを意味する。

[実施例1～4及び比較例1～6]

実施例1

[pHスイング工程1]

核としてのアルミナヒドロゲル(無機酸化物)を以下のようにして調製した。

の積層多孔質酸化チタンを得た。この積層多孔質酸化チタンの特性を表3にまとめて示す。

実施例5

比較例7において、コロイダルシリカの添加量を1.8部とし、37.9% - 四塩化チタン溶液を65.0部としたこと以外は、比較例7と同様にして実施例5の積層多孔質酸化チタンを得た。この積層多孔質酸化チタンの特性を表3にまとめて示す。

実施例6～10

実施例5において、コロイダルシリカの添加量を2.7部とし、37.9% - 四塩化チタン溶液をそれぞれ77.0、101.0、126.0、155.0、189.0部としたこと以外は、実施例5と同様にして実施例6～10の積層多孔質酸化チタンを得た。この積層多孔質酸化チタンの特性を表3にまとめて示す。

比較例8～10

実施例5において、コロイダルシリカの添加量を2.7部とし、37.9% - 四塩化チタン溶液をそれぞれ235.0、310.0、465.0部としたこと以外は、実施例5と同様にして比較例8～10の積層多孔質酸化チタンを得た。この積層多孔質酸化チタンの特性を表3にまとめて示す。

図14に示すように、比較例7や実施例5～10は、担体の機械的強度(SCS)が、0.5kg/mm以上であるのに対し、比較例8～10は、機械的強度(SCS)が弱

く、0.5 kg/mm以下となっており、触媒として実用に耐えないことが分かる。

実施例 1 1

実施例 5において、無機酸化物をアルミナヒドロゲルから、下記の pHスイング工程 2による製法で得られたシリカヒドロゲルに代え、シリカヒドロゲル分散液の量を 1250 部とし、粒子成長調整剤及び pH 調整剤を添加せず、シリカの等電点と酸化チタンの等電点との間の pH 4において、37.9% - 四塩化チタン溶液を 73.3 部とアンモニア水とを加えたこと以外は、実施例 5と同様にして実施例 1 1 の積層多孔質酸化チタンを得た。この積層多孔質酸化チタンの特性を表 3 にまとめて示す。

[pHスイング工程 2]

16 L のホーロー容器にケイ酸ソーダ (JIS 3号) 100 g/L 溶液 4 L を加え、攪拌しながら 50 °C に加温した後、20% - 硫酸溶液を添加して pH を 4 とし、5 分間保持しシリカヒドロゲルスラリーを得た。次に、このスラリーにケイ酸ソーダ 250 g/L 溶液 320 mL を加え、pH を 11 として 10 分間保持し、更に 20% - 硫酸溶液を添加して pH を 4 とし、10 分間保持した。この操

保持し、再びB液を180g加えpHを9とし5分間保持する操作を3回繰り返した。

得られたアルミナを水洗浄し、濾過し、成型後、120°Cで3時間乾燥させた。更に得られた成型体を、比較例7と同様にして焼成処理し、比較例16のアルミナ成型体を得た。このアルミナ成型体の特性を表3にまとめて示す。

比較例16のX線回折測定では、酸化チタン(アナタース)のメインピーク $2\theta = 26.5^\circ$ とアルミナの46.0と67.0°が検出されているが、実施例5では、これが明確に検出されていないことがわかる。これは、実施例5では、表層の酸化チタンが、X線で検出出来ないほど結晶が小さいか、あるいは不定形であることを示すものである。図13に比較例16と実施例5のX線回折測定結果の比較を示す。また、比較例7、及び実施例6～11の場合にも、実施例5と同様に、酸化チタンのピークが観察されなかった。

[評価試験]

上記実施例5～11及び比較例7～16で得られた各試料について、以下の評価試験を行った。

(チタン偏在指數の定義)

X線光電子分光計(XPS：日本電子製JPS-9010)を用い、下記の条件でアルミニウム(M)とチタン(Ti)の量をそれぞれ測定し、これらアルミニウム(M)及びチタン(Ti)の合計に対するチタン(Ti)の存在比

で実施した。VGOの水素化脱硫試験による触媒活性結果を、比較例16の活性を100として図15にグラフで示す。

この結果から本発明で調製した触媒（実施例）は比較例11の酸化チタン単独の脱硫活性と同等の活性を有しており、酸化チタンに由来する性質が十分發揮されていることがわかる。ただし、比較例7は、核となるアルミナを十分被覆するのに酸化チタンが十分ではないため、脱硫活性がアルミナ単独と余り変わらない。

（軽油の水素化脱硫試験）

軽油の水素化脱硫処理は、高压流通式反応装置を用い、反応圧力：5 MPa、反応温度：360°C、液空間速度 2.0 h^{-1} 、及び水素／原料比：250 Nl/lの条件で実施した。なお、試験に供した触媒は、全てジメチルジスルフィドを添加し、硫黄濃度を2.5%に調整した軽油を用いて、予め硫化処理を施したもの用いた。VGOの水素化脱硫試験による触媒活性結果を、比較例16の活性を100として図16にグラフで示す。

この結果から本発明で調製した触媒（実施例）は比較例11の酸化チタン単独の脱硫活性と同等の活性を有しており、酸化チタンに由来する性質が十分發揮されていることがわかる。ただし、比較例7は、核となるアルミナを十分被覆するのに酸化チタンが十分ではないため、脱硫活性がアルミナ単独と余り変わらない。

本発明で定義されるチタン偏在指数が1.6以上であ

日本国特許庁 18.11.2005

る意味（図17）は、10%以下は表層をチタニアで覆いきれず、かつ、60%以上ではアルミナの割合が少なくなり図14のように機械的強度が落ちてしまい実用上の強度0.5kg/mm以下となり実用的でない。更に、60%以上では、チタニアが多くなるため会合しやすくなり、結晶質となり、うまくアルミナを被覆できていない可能性がある。

〔表 3〕

	組成	積層工程操作	チタン偏在指數(B/A)	比表面積(m ² /g)	機械的強度(SCS)(kg/mm)	X線回折	ラマン分光分析	細孔シヤープネス度(%)	VGO-HDS活性	GO-HDS活性
実施例5	15%-TiO ₂ /Al ₂ O ₃	等電点間内	1.94	331	1.12	Al	不定形	80	145	144
〃 6	20%-TiO ₂ /Al ₂ O ₃	等電点間内	2.83	348	1.1	Al	不定形	78	148	152
〃 7	30%-TiO ₂ /Al ₂ O ₃	等電点間内	2.57	380	0.95	Al	不定形	79	—	—
〃 8	40%-TiO ₂ /Al ₂ O ₃	等電点間内	2.28	338	0.75	Al	不定形	72	—	—
〃 9	50%-TiO ₂ /Al ₂ O ₃	等電点間内	1.92	286	0.6	Al	不定形	66	140	144
〃 10	60%-TiO ₂ /Al ₂ O ₃	等電点間内	1.64	249	0.5	Al	不定形	55	—	—
〃 11	20%-TiO ₂ /SiO ₂	等電点間内	1.92	385	0.96	Si	不定形	75	—	—
比較例7	10%-TiO ₂ /Al ₂ O ₃	等電点間内	1.58	326	1.15	Al	不定形	80	108	105
〃 8	70%-TiO ₂ /Al ₂ O ₃	等電点間内	1.38	212	0.45	Al+Ti	アナタース	49	—	—
〃 9	80%-TiO ₂ /Al ₂ O ₃	等電点間内	1.23	189	0.35	Al+Ti	アナタース	48	—	—
〃 10	90%-TiO ₂ /Al ₂ O ₃	等電点間内	1.13	178	0.3	Al+Ti	アナタース	47	—	—
〃 11	100%-TiO ₂	—	1.00	160	0.25	Ti	アナタース	63	150	160
〃 12	20%-TiO ₂ /Al ₂ O ₃ pH≤6	—	1.15	258	1.1	Al+Ti	アナタース	52	108	106
〃 13	20%-TiO ₂ /Al ₂ O ₃ pH≤6 PHS	—	1.13	243	1.1	Al+Ti	アナタース	55	—	—
〃 14	20%-TiO ₂ /Al ₂ O ₃ pH≥9 物理混合	—	1.18	247	1.1	Al+Ti	アナタース	51	—	—
〃 15	20%-TiO ₂ /Al ₂ O ₃	—	—	320	1.2	Al	—	84	110	105
〃 16	100%-Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	100	100	100

注：組成の割合はTiO₂の担持量を示し、VGO-HDS活性はVacuum Gas Oil-Hydrodesulfurization活性を示し、また、GO-HDS活性はGas Oil-Hydrodesulfurization活性を示す。

請求の範囲

1. (補正後) 無機酸化物を核とし、その表面に酸化チタンが担持された積層多孔質酸化チタンであって、X線光電子分光法(XPS)で測定された無機酸化物の構成金属(M)及びチタン(Ti)の合計に対するチタン(Ti)の存在比{ $B = T_{i\text{XPS}} / (T_{i\text{XPS}} + M_{\text{XPS}})$ }と無機酸化物の構成金属(M)及びチタン(Ti)の合計に対するチタン(Ti)のバルク混合モル比{ $A = T_i / (T_i + M)$ }との比で表されるチタン偏在指数(B/A)が1.6以上であり、無機酸化物の表面における酸化チタンの結晶格子面の繰り返し長さが50Å以下であって、前記酸化チタンが無機酸化物の表面にこの無機酸化物と化学的及び/又は微視的に一体となって担持されていることを特徴とする積層多孔質酸化チタン。

2. 酸化チタンの担持量が13~60質量%である請求項1に記載の積層多孔質酸化チタン。

3. (削除)

4. 細孔シャープネス度が50%以上である請求項1~3のいずれかに記載の積層多孔質酸化チタン。

5. 細孔容積が0.3mL/g以上である請求項1~4のいずれかに記載の積層多孔質酸化チタン。

6. 比表面積が100m²/g以上である請求項1~5のいずれかに記載の積層多孔質酸化チタン。

7. 酸化チタンは、無機酸化物がヒドロゾル、ヒドロ

ゲル、キセロゲル、又は水酸化物あるいは含水酸化物であるときにこの無機酸化物に担持される請求項1～6のいずれかに記載の積層多孔質酸化チタン。

8. 無機酸化物がpHスイング法で合成されたものである請求項1～7のいずれかに記載の積層多孔質酸化チタン。

9. 無機酸化物が、アルミナ、シリカ、マグネシア、シリカアルミナ、シリカチタニア、アルミナジルコニア、シリカジルコニア及びシリカマグネシアからなる群より選ばれた少なくとも1つである請求項1～8のいずれかに記載の積層多孔質酸化チタン。

10. 無機酸化物はその形状が針状又は柱状である請求項1～9のいずれかに記載の積層多孔質酸化チタン。

11. 積層多孔質酸化チタンは、無機酸化物の存在下、原料チタン溶液とpH調整剤とを供給し、酸化チタンの等電点と前記無機酸化物の等電点との間のpH領域において前記無機酸化物の表面に酸化チタンを積層させる積層工程を経て得られたものである請求項1～10のいずれかに記載の積層多孔質酸化チタン。

12. 積層多孔質酸化チタンは、積層工程に引き続いで90～900℃の温度範囲内で焼成処理して得られたものである請求項11に記載の積層多孔質酸化チタン。

13. (補正後) 無機酸化物を核とし、その表面に酸化チタンが担持された積層多孔質酸化チタンの製造方法であり、

前記無機酸化物の存在下、塩化チタン、硫酸チタン又
は硫酸チタニルの溶液と pH 調整

Fig. 14

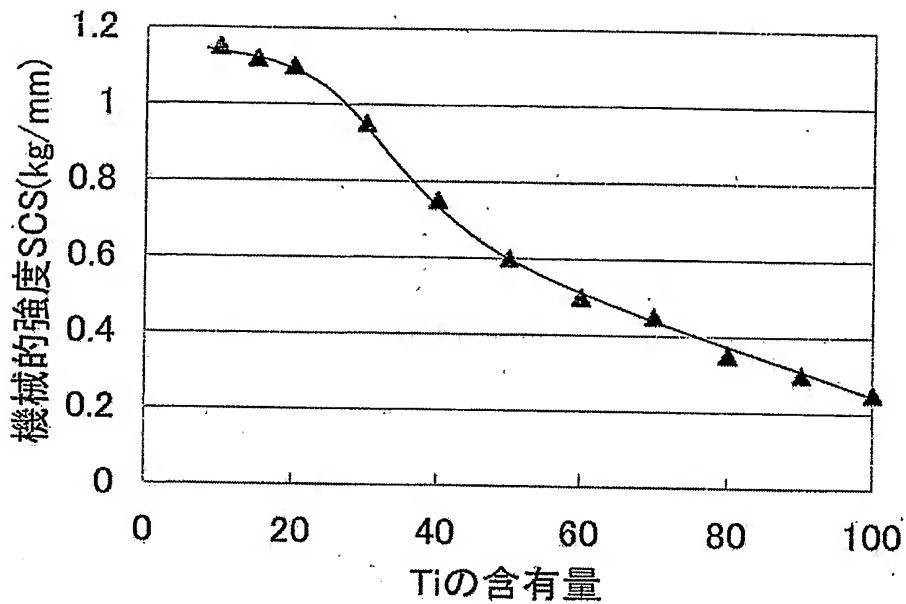


Fig. 15

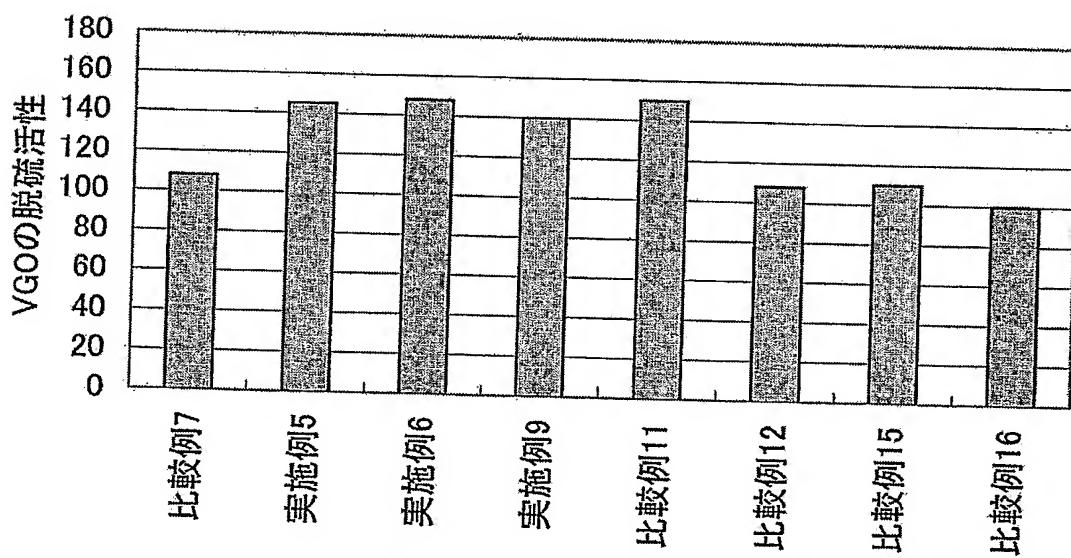


Fig. 16

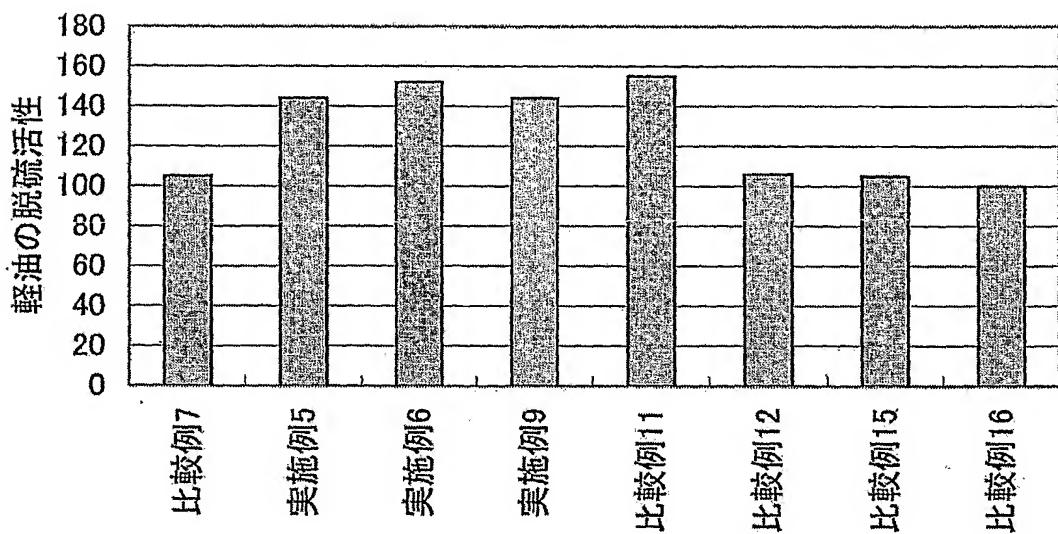


Fig. 17

